(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2002 年9 月6 日 (06.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 02/067690 A1

(51) 国際特許分類⁷: A23J 3/16, 3/34, A23L 1/052, 2/66

(21) 国際出願番号:

PCT/JP02/01678

(22) 国際出願日:

2002年2月25日 (25.02.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-53478 2001年2月28日(28.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 不二製油株式会社 (FUJI OIL COMPANY,LIMITED) [JP/JP]; 〒542-0086 大阪府 大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 努 (SAITO,Tsutomu) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波 郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 [baraki (JP). 柘植圭介 (TSUGE,Keisuke) [JP/JP]; 〒300-2436 佐賀県 佐賀市 天佑 2 一 8 一 3 1 ー 6 O 2 Saga (JP). 桐山 俊夫 (KIRIYAMA,Toshio) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 [baraki (JP). 釘宮渉(KUGIMIYA,Wataru) [JP/JP]; 〒300-2436 茨城県 筑波郡谷和原村 絹の台 4 丁目 3 番地 不二製油株式会社 つくば研究開発センター内 [baraki (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOYBEAN PROTEIN, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND ACIDIC PROTEIN FOODS WITH THE USE OF THE SAME

(54)発明の名称:大豆蛋白質及びその製造法並びにそれを使用した酸性の蛋白食品

(57) Abstract: It is intended to provide a soybean protein material which is excellent in solubility, stability, emulsifying properties and gel-forming properties under acidic conditions and thus advantageously usable in acidic foods. A solution containing soybean protein is subjected to a treatment for eliminating or inactivating polyanionic substances contained therein and/or adding a polycationic substance and then heated at 100°C or above under acidic conditions. Thus, a soybean protein having a high solubility under acidic conditions and thus being appropriately usable in acidic foods can be obtained. By using this protein, protein foods in the acidic region can be provided. By combining the above-described treatment with a protease-digestion treatment, a soybean protein hydrolyzate having a high solubility in the acidic region can be efficiently obtained.

[続葉有]

(57) 要約:

酸性での溶解性や安定性および乳化性やゲル形成性に優れ、酸性食品に有利に利用される大豆蛋白質素材およびその製造方法並びにこの蛋白素材を用いる酸性食品を提供することを目的とする。

大豆蛋白質を含む溶液を、液中のポリアニオン物質の除去若しくは不活性化、及び/又はポリカチオン物質の添加の処理を施した後、酸性下で100℃を越える温度での加熱処理を行うことにより、酸性での溶解性が高く、酸性食品への利用に適した大豆蛋白質が得られる。この蛋白を用いて酸性域での蛋白食品を提供することが出来る。

また、上記の処理とプロテアーゼによる分解処理を併せて行うことにより、酸性域で溶解性の高い、大豆蛋白質加水分解物が効率的に得られる。

明細書

大豆蛋白質及びその製造法並びにそれを使用した酸性 の蛋白食品。

5

技術分野

本発明は、酸性域で良好な溶解性を示し、酸性食品に 有効に使用され得る大豆蛋白質素材及びその製造法並び に、これを用いた蛋白食品及びその製造法に関する。

10

背景技術

大豆蛋白質は、古くから優れた食品蛋白質源として利用されるばかりでなく、乳化力、ゲル形成力などの様々な機能特性を備えていることから食品素材あるいは食品改質素材として、食肉製品、水産練り製品、惣菜、パン、製菓、飲料用素材に幅広く用いられている。また最近では大豆蛋白質が血中コレステロールを減少させることが明らかになり、その栄養生理機能が着目されるようになってきた。

20 一方 p H 4 . 6 未満のいわゆる酸性食品(柴崎勲監修:「殺菌・除菌応用ハンドブック」、SCIENCE FORUM、p. 2 8)では、使用頻度の高い p H 域 (p H 3 . 0 ~ 4 . 5)で、大豆蛋白質は溶解しにくく機能特性も発揮しないため使用が制限されている。これは酸性食品の p H が大豆蛋白質の等電点 (p H 5 付近)あるいは等電点近傍であるためである。

25

酸性食品への大豆蛋白質の利用に関する従来の技術は、主に酸性飲料の製造に際し、酸性域での大豆蛋白質の凝集・沈殿を防ぐことを目的にしたものが多い。例えば、ペクチンなどの安定剤(特開昭 5 4 - 5 2 7 5 4)やH LB13以上のショ糖脂肪酸エステルなど乳化剤の添加(特公昭 5 9 - 4 1 7 0 9)などが知られている。

ここで、安定剤を添加した時の蛋白の状態について説 明する。 р Н 3. 0~4.5 に調整した大豆蛋白質を含 む溶液において、系中の大豆蛋白質はプラスの表面電荷 を帯びているが、等電点近傍であるため帯電量の絶対値 が低く、蛋白の凝集・沈殿を生じやすい。ペクチン、ア ルギン酸プロピレングリコールエステル、カルボキシメ チルセルロースなどポリアニオン多糖類を代表とする安 定剤は、プラスに帯電した蛋白と相互作用し、安定剤分 子の付着した蛋白粒子が全体としてマイナスの表面電荷 を持つことになり、電気的反発により凝集・沈殿を回避 することができる。しかしながら、これら安定剤や乳化 剤を用いる方法は蛋白質素材が他素材と配合されて応用 利用される時点のもので、蛋白質自体を溶解状態にする わけではないために、透明感を有するものは得られず、 また蛋白素材そのものの乳化力、ゲル形成力などの機能 特性は期待できない。

一方、大豆蛋白質の等電点通過による凝集を抑制する方法(特開平7-16084、特開平12-77)も提案されているが、安定剤あるいは乳化剤の添加が必要であるので蛋白の状態は上記と同じである。

15

等電点以下の酸性域で蛋白の溶解性を高める方法として、大豆蛋白質について特公昭 5 3-1 9 6 6 9 に開示されている方法がある。この方法はp H約2.0~約4.2で固形分含量10~15 重量%の範囲内の単離した大豆蛋白質のスラリーを生成し、連続方式でスラリーに温度約120~160℃で加熱処理を施すものである。

しかしながら、この方法では大豆蛋白質の酸性域での溶解性について問題を残していた。大豆蛋白質スラリーを、pH3.0~3.5に調整して高温加熱処理を施した場合、蛋白分子は分散状態になるものの白濁溶液となり、さらに保存中に蛋白の沈殿が発生し、酸性での蛋白食品、とりわけ酸性蛋白飲料に使用するには適していたい。さらにこの方法で得られる白濁した蛋白は、乳化力、ゲル形成力などの機能性が乏しく、通常の分離大豆蛋白に期待される食品改質素材としての利用が著しく制限されるものであった。

これ以外に、特公昭55-29654にはフィターゼ処理とpH調整による分画を組み合わせてpH4.6以下で可溶な画分を単離する溶性蛋白画分の単離法が開示されている。しかしながら、この方法は分離大豆蛋白を原料として収率が14%と低く、実用性に乏しいものである。

10

25

の方法は得られた蛋白はプロテアーゼにより高度に分解 を受けている。また、可溶化画分と不溶化画分が生じ、 これを分離することが必要なため、目的物である溶解性 の高い蛋白分解物も収率は低いものとなる。

このように、pHが4.6未満である酸性食品で利用できる、pH3.0~4.5の範囲で可溶であり、その溶液が外観上好ましい透明性と優れた保存安定性を有し、かつ乳化力、ゲル形成力などの機能性を有した大豆蛋白質素材はこれまでに得られていない。また、上記pH範囲で溶解性が高く、保存安定性の有る大豆蛋白質の加水分解物を効率よく製造する方法も知られていない。

発明の開示

本発明は、pHが4.6未満である酸性食品で利用で きる、pH3.0~4.5で可溶であり、優れた保存安 定性を有し、とりわけ原料蛋白質として脱脂を行った物 を用いた場合は、更に溶液が外観上好ましい透明性を有 し、かつ乳化力、ゲル形成力などの機能性を有する大豆 蛋白質およびその製造法並びにそれを使用した酸性の蛋 白食品を提供することである。

本発明者等は、pHが4.6未満である酸性食品に広く利用できる、pH3.0~4.5で可溶であり、その溶液が外観上好ましい透明性と優れた保存安定性を有し、かつ乳化力、ゲル形成力などの機能性をも有した大豆蛋白質を製造するにあたり、鋭意研究を重ねた結果、下記に示す処理を実施することで、元々白濁していた蛋白溶

25

液が透明性を有した可溶化状態になることを発見した。その処理とは、大豆蛋白質を含む溶液において、系中の大豆蛋白質のプラスの表面電荷を増加させる処理として、(A)該溶液中の原料蛋白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化する処理、(B)該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の(A)、(B)いずれか若しくは両方の処理を行った後、該蛋白質の等電点のりHより酸性域で、100℃を越える温度での加熱処理を行うことである。さらにこの蛋白の利用上の利便性を高りるために、上記処理物をりH4.5以下で乾燥することも別表状の大豆蛋白質を得ることも可能である。

上記方法により、pH4.5以下での溶解率が90%以上で、かつ600nmの透過率(蛋白5重量%溶液)が20%T以上であり、かつ0.22MのTCA可溶化率が20%以下である、グロブリンを主成分とする大豆蛋白質が得られる。

系中の大豆蛋白質のプラスの表面電荷を増加させる処理として、一般に植物蛋白に含まれるフィチン酸のようなポリアニオン物質を除去するか若しくは不活性化する処理又は、ポリカチオン物質を添加すること、またはそれらを組み合わせた処理があげられる。

すなわち、本発明によれば大豆蛋白質を含む溶液に上記処理を実施することで、酸性域で優れた溶解性、保存安定性を示し、かつ乳化力、ゲル形成力などの機能特性を有する大豆蛋白質が得られる。

さらに本発明は、大豆蛋白質を含む溶液において、系

中の蛋白のプラスの表面電荷を増加させる処理としてのポリアニオン物質の除去若しくは不活性化とポリカチオン物質の添加処理とプロテアーゼによる蛋白の加水分解を組み合わせて行った後、等電点より酸性域、具体的にはpH4.3以下で100℃を越える温度での加熱処理を行うことにより、不溶物の除去操作を行うことなく溶解性のよい大豆蛋白加水分解物を得るものである。

本発明の方法の処理では基本的に蛋白の系外への損失はなく、収率上のロスは無い。

10

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の好ましい態様を記載する。本発明に用いる大豆蛋白質を含む溶液とは、大豆を原料とする豆乳、或いは脱脂大豆から不溶性繊維分(オカラ)を除いた抽出液等が相当する。本発明の中でも、透明性の高い大豆蛋白質を得るためには、脂肪分を除去した蛋白質成分の溶液が特に望ましい。また、プロテアーゼにより加水分解された大豆蛋白質の溶液でも良い。

<溶解率・透過率・TCA可溶化率>

20 本発明で用いる溶解率(%)は蛋白の溶媒に対する可溶化の尺度であり、次のようにして定義する。つまり、蛋白粉末を蛋白質分が5.0重量%になるように水に分散させ十分撹拌した溶液を、必要に応じてpHを調整した後、10,000G×5分間遠心分離した上清蛋白の全蛋白に対する割合をケルダール法、ローリー法等の蛋白定量法により測定したものである。

20

本発明で用いる透過率(%T)は蛋白を含んだ溶液の透明性の尺度であり、次のようにして定義する。つまり、蛋白粉末を蛋白質分が5.0重量%になるように水に分散させ十分撹拌した溶液を、必要に応じてpHを調整した後、分光光度計(日立社製:U-3210自記分光光度計)にて1cmセルを使用し600nmでの透過率(%T)を測定する。

本発明で用いるTCA可溶化率(%)とは蛋白質の分解率の尺度であり、次のように定義する。つまり、蛋白粉末を蛋白質分が1.0重量%になるように水に分散させ十分撹拌した溶液に対し、全蛋白に対する0.22Mトリクロロ酢酸(TCA)可溶性蛋白の割合をケルダール法、ローリー法等の蛋白定量法により測定したものである。

15 <プラスの表面電荷を増加させる処理>

本発明で実施する、等電点以下に調整した蛋白質を含む溶液において、系中の蛋白質のプラスの表面電荷を増加させる処理について以下説明する。系中のプラスの表面電荷の増加させるとは、換言すれば系中に存在するポリアニオン物質を除去するか不活性化すること、或りは系中にポリカチオン物質を添加することにより、実現される。大豆蛋白質の場合、ポリアニオン物質としてフィチン酸を含んでおり、フィチン酸の除去或いは不活性化が重要なポイントなる。

25 なお、何れの処理であっても蛋白の系外への損失がな く蛋白の回収ができる。

<フィターゼ処理>

本発明で大豆蛋白質を含む溶液でのポリアニオン物質の除去の目的で、低フィチン化処理が好適である。この低フィチン化処理の方法は特に限定されず、既知の方法が利用できる。例えば、透析、限外ろ過、電気透析などの膜処理、イオン交換樹脂処理などがあげられる。望ましい実用的な低フィチン化処理法としてフィチン酸分解活性を有する酵素または酵素剤(フィターゼ)を用いる方法があげられる。

本発明に使用するフィターゼは、蛋白の加水分解を望 10 まない場合は、プロテーゼ活性がない、もしくは低いこ とが望ましい。プロテアーゼ活性が高いと、蛋白がプロ テアーゼにより加水分解されることにより、ゲル形成力 などの機能性の低下、低分子分解物の増加による呈味性 の悪化などの問題が生じる。例えば、プロテアーゼによ 15 る蛋白加水分解がない、もしくは低い態様はフィチン酸 分解酵素の作用後の蛋白のTCA可溶化率が20%以下 好ましくは15%以下と規定することができる。上述の 条件を満たすフィチン酸分解活性を有する酵素または酵 素剤であれば特に起源は限定されないが、一般的に、微 20 生物由来のフィターゼの方が、植物由来のものに比べて ィチン酸分解活性が高く、かつ、共存するプロテアーゼ 活性がより低いことから蛋白の加水分解や腐敗を防ぐ上 で利点が多い。

25 本発明の実施においてフィチン酸の低減効果はフィチン酸量が少なくなる程可溶化効果は高くなるが、フィチ

ン酸を対蛋白重量あたり1重量%以下に低減させること が望ましい。例えば、通常脱脂大豆を水抽出してオカラ を除いた抽出液を酸沈殿したカードスラリー等には、対 蛋白重量あたり2重量%程度フィチン酸が含まれる。し たがって、この場合フィチン酸含量を反応前の約50% 以下に分解せしめるとよい。上記条件を満たせばフィタ ーゼの作用条件は各々の至適条件で作用させることがで き、特に限定されない。作用方法も同じく限定されない。 例えば、そのような条件としてpH2.5~7.5、温 _ 度 2 0 ~ 7 0 ℃、固形分に対して 0 . 1 ~ 1 0 0 unit/ g、好ましくは 0 . $5\sim50$ unit / g の範囲の添加、通 常5分間~3時間の範囲内の作用をあげることができる が、蛋白の変性と腐敗が避けることができれば上記範囲 外で作用させることに差し支えはない。なるべく短時間 15 で処理する必要があるなら、高いunitの酵素添加量で作 用させればよい。なお、lunitのフィターゼ活性は標準 の条件(pH5.5、37℃)の下で、反応初期の1分 間に基質のフィチン酸から1μmolのリン酸を遊離する 酵素量を表す。フィチン酸およびその塩の分解の程度は、 溶液中のフィチン酸含量をAlii Mohamedの方法(Cereal Chemistry 63,475,1986) に準拠して、直接測定するこ とにより求めた。

<金属イオンの添加>

ポリアニオン物質の不活性化は、フィチン酸のような 25 ポリアニオンと大豆蛋白との結合を阻害することを指し、 二価以上の金属イオンの添加により行うことができる。

本発明で大豆蛋白質を含む溶液に添加する二価以上の金 属イオンはカルシウム、マグネシウム、鉄、亜鉛、アル ミニウムなどの金属の水溶性塩あるいは水酸化物であっ て、無機酸塩または有機酸塩のいずれでも使用できる。 これらの金属イオンは単独または混合物として用いるこ とができる。100℃を越える温度での加熱処理後の大 豆蛋白質の溶解性、透明性を改善する効果はこれら二価 以上の金属イオンの添加単独でも得られるが、低フィチ ン化処理など、ポリアニオン物質の除去処理と組み合わ せることで効果を著しく高めることができる。これら二 . 10 価以上の金属イオンの添加量は、多いほど可溶化効果は 高まるが、金属イオンとして当該蛋白を含む溶液中の固 形分に対し0.2~3重量%の範囲が好ましく、この範 囲より少ない場合は蛋白の可溶化効果が弱く、また多い 場合は増粘あるいは凝集が起こる傾向にあり望ましくな 15 い。添加方法は特に限定されない。

<ポリカチオン物質の添加>

本発明で大豆蛋白質を含む溶液に添加するポリカチオン物質としてキトサンが例示される。キトサンはキチンの脱アセチル化物でグルコサミンのポリマーである。キトサンは一般にエビ、カニなどの甲殻類を加工する際に生じる殻を原料として製造される。本発明で大豆蛋白質を含む溶液に添加するキトサンは水溶性であることが好ましく、例えば脱アセチル化度が50%以上、より好ましくは70%以上であるものを使用する。100℃を越える温度での加熱処理後の大豆蛋白質の溶解性、透明性

を改善する効果はこれらキトサンの添加単独でも得られるが、ポリアニオン物質を除去或いは不活性化する処理と組み合わせることで効果を著しく高めることがで中のこれらキトサンの添加量は、大豆蛋白質を含む溶液のりののでは、大豆蛋白質を含む溶液ののでは、大豆蛋白質を増料となるが、またキトサンの種類が強くなるものでは、またキトサン独特の苦みが強くなるものでは、ましくない場合がある。一義的に規定されるものではましたが場合がある。の単元で変換のでは、溶液中の固形分の40重量%以下の添加が好ない。添加方法はキトサンの場合溶媒のpHで溶解性域に添加方とが望ましい。

<加熱・乾燥処理>

ポリアニオン物質の除去法としての低フィチン化処理を行いフィチン酸含量を対蛋白重量あたり1重量%以加する、若しくは二価以上の金属イオンを含むないはさらな流れらを組み合わせた処理を行った大豆蛋白質を含む溶する。を固形分3重量%~18重量%、好ましくは固形整し、を固形分3重量%でかつpHを2.3~4.3に調整し、100℃~160℃、好ましくは105℃~145℃で加熱する。pH2.3未満の場合透明性の高い蛋白のの、使用酸量が著しく増大し、蛋白の風が得られるものの、使用酸量が著しく増大し、蛋白の趣が得られるものの、使用酸量が著しく増大し、蛋白の製が得られるものの、使用酸量が著しく増大し、蛋白の製が得られるものの、使用酸量が著しく増大し、蛋白の製造、実用性の面から好ましくない。またpH4.3を越える場合、白濁傾向が進み凝集が生じやすく好ましくな

ζ1"

10

15

20

固形分が3重量%以下の場合、品質は問題ないが作業 効率が悪く好ましくない。固形分18重量%以上の場合、 蛋白溶液の粘度が著しく上昇し、その後の作業性を悪化 させる場合があり好ましくない。ただし、大豆蛋白質が 分解物の場合は、増粘の影響が小さく、濃度を高くする ことも可能である。

加熱温度が100℃以下の場合には蛋白の可溶化が不 完全で透明性のレベルも低く、160℃を越える場合に はペプチド結合の分解等により蛋白の機能性・栄養性が 下がる恐れがあり好ましくない。加熱時間は特に限定さ れず数秒間~60分間でよいが、あまり長時間の加熱は 風味等の品質への影響に留意すべきである。加熱方式は 問わないが、望ましい方式としてスチームインジェクシ ョン方式の連続式直接加熱殺菌装置が例示できる。この 装置は管内に流れる液体に蒸気を吹き込む方式で、瞬間 的に100℃を越える高温に加熱することができる。加 熱後の大豆蛋白質を含む溶液は、溶液のままで使うこと ももちろん可能であるが、利用上の利便性を高めるため に、粉末化する場合もあり、この場合は、得られた溶液 を p H 4 . 5 以下で乾燥し、粉末化することが好適であ る。乾燥時のpHを4.5を超えるようにすると、得ら れた粉末を再溶解した場合の酸性での溶解性が低下し、 好ましくない。

25 乾燥の方法は特に限定されず、噴霧乾燥装置などが好 適である。本発明によって得られた大豆蛋白質は、通常 の蛋白質が溶解性の低い p H 3.5~4.5で可溶化し、中でも脂肪分を除去した原料からであれば、透明性の高い溶液が得られる。

<加水分解>

本発明でのプロテアーゼによる加水分解については、 該蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越え る温度で該蛋白質溶液を加熱処理する工程の前に分解反 応を行っておけばよく、大豆蛋白質を含む溶液へのポリ アニオン物質の除去若しくは不活性化処理または、ポリ カチオン物質の添加処理の前、後又はこれら処理と同時 に分解処理を行うことが出来る。使用するプロテアーゼ や分解反応の条件、プロテアーゼ添加量などは、特に規 定されない。

< 利用食品>

15 通常は等電点付近の酸性では蛋白質は凝集して透明感のある蛋白食品は得難いものである。本発明により得解物を用いることにより、酸性域で透明感があり、蛋白の沈殿を起こさず、保存安定性の良い蛋白飲料が作成される。飲料作製時の風味付けは糖類、香料等嗜好に合わせて選ばれる。蛋白質の含有量は、蛋白質摂取の必要が好るよるが、数パーセント〜数十パーセントの濃度が好蛋白質素材或いは、この大豆蛋白質の加水分解物を用い、透明感がある。当なゲル化剤と併用することにより、透明感がある蛋白質を含んだ酸性ゼリー状食品も作製される。

実施例

以下、実施例により本発明の実施態様を具体的に説明 する。ただし、これらは例示であって、本発明がこれら の実施例によってその技術範囲が限定されるものではな い。

実施例1 <調製法:フィターゼ処理>

大豆を圧扁し、n-ヘキサンを抽出溶媒として油を抽出 分離除去して得られた低変性脱脂大豆(窒素可溶指数 (NSI): 91)1重量部に7重量部の水を加え、希水酸 化ナトリウム溶液でpH7に調整し、室温で1時間攪拌 しながら抽出後、4,000Gで遠心分離しオカラおよ び不溶分を分離し、脱脂豆乳を得た。この脱脂豆乳をリ ン酸にてpH4.5に調整後、連続式遠心分離機 (デカ ンター) を用い2、000Gで遠心分離し、不溶性画分 (酸沈殿カード) および可溶性画分(ホエー)を得た。 15 酸沈殿カードを固形分10重量%になるように加水し酸 沈殿カードスラリーを得た。これをリン酸でpH3.5 に調整した後40℃になるように加温した。これらの溶 液(フィチン酸含量1.96重量%/固形分、TCA可溶化 率4.6%)に固形分あたり8unit相当のフィターゼ(新 20 日本化学工業社製「スミチームPHY」)を加え、30 分間酵素作用を行った。反応後この酵素作用物(フィチ ン酸含量 0.04重量%/固形分、TCA可溶化率 4. 7%)をリン酸または水酸化ナトリウムでpH3.0、 3.5、4.0に調整し、それぞれ連続式直接加熱殺菌 25 装置にて120℃15秒間加熱した。これらを噴霧乾燥

し大豆蛋白質粉末を得た。

本実施例中のpH3.5で処理して得られた大豆蛋白質粉末のグロブリン含量を、SOYA PROTEIN ASSAY KIT

5 (Tepnel Bio Systems Ltd. 社製) を用いELISA法により測定したところ、固形分あたり74.0重量%であり、本蛋白はグロブリンを主成分とするものであった。

比較例1 <加熱のみ>

実施例1で調製した固形分10重量%の酸沈殿カードスラリーをリン酸でpH3.0、3.5、4.0に調整した後、連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。これらを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。ただし、pH4.0に調整した溶液は加熱中に著しく凝集したため以後の乾燥は行わなかった。

実施例2 <調製法:キトサン添加処理>

実施例1で調製した固形分10重量%の酸沈殿カードスラリーをリン酸でpH3.5に調整した後、キトサン(焼津水産化学工業社製「キトサンLL」:脱アセチル0 化度80%以上、1%粘度10cps以上)を固形分に対し5.0重量%添加した。十分撹拌し、pH3.0で連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。

実施例3 <調製法:金属イオン添加>

25 実施例1で調製した固形分10重量%の酸沈殿カード スラリーをリン酸でpH3.0に調整した後、塩化カル シウム 2 水和物(キシダ化学社製)を固形分に対し5.0重量%(カルシウムイオンとして1.35重量%)添加した。十分撹拌し、pH3.5で連続式直接加熱殺菌装置にT120 C15 秒間加熱した。これを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。

実施例4 <調製法:フィターゼ+キトサン>

実施例1で調製したフィターゼ作用物に実施例2記載のキトサンを固形分に対し1.0重量%添加した。十分撹拌し、リン酸または水酸化ナトリウムでpH3.5、4.0に調整して連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。

実施例5 <調製法:フィターゼ(脱脂豆乳)>

実施例1で調製した脱脂豆乳をリン酸にてpH3.0に調整後40℃になるように加温した。この溶液(フィチン酸含量2.20重量%/固形分、TCA可溶化率8.6%)に固形分あたり8unit相当の実施例1記載のフィターゼを加え、30分間酵素作用を行った。反応後pH3.0のまま、この酵素作用物(フィチン酸含量0.05重量%/固形分、TCA可溶化率8.8%)を連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。この溶液を水酸化ナトリウムでpH5.0に調整後、連続式遠心分離機(デカンター)を用い2,000Gで遠心分離し、不溶性画分(酸沈殿カード)および可溶性画分(ホエー)を得た。酸沈殿カードを固形分10重量%になるように加水し酸沈殿カードスラリーを得た。この酸沈殿カード

表1に示した。

スラリーを混合有機酸(クエン酸:リンゴ酸=2.3)でpH3.0に調整した後、連続式直接加熱殺菌装置にて120 C15 秒間加熱した。これを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。

実施例1~5および比較例1で得られた粉末を各々蛋白分が5重量%になるように分散させ十分撹拌した溶液を調製した。この溶液をpH3.5、4.0、4.5に希アルカリまたは希酸溶液でpHを調整し、溶解率・透過率の測定および保存テストを実施した。保存テストは各溶液を95℃達温で加熱殺菌し、冷蔵庫中30日間保存し沈殿状況の目視観察により実施した。それらの結果を

_	-
_==	
70	

	テスト	前処理	加熱処理	溶液	溶解率	透過率	保存テスト
	Νo.	11470	pН	рH	%	% T	沈殿物有無
	比較例 1		3.0	3.5	93	6.4	±
				4.0	64	0.1	+
				4.5	3	<0.1	++
1	-		3.5	3.5	78	0.5	+
5				4.0	61	0.1	+
				4.5	5	<0.1	++
	実施例1	フィターセ	3.0	3.5	99	83.3	
				4.0	98	82.8	'
	: 			4.5	95	60.7	<u>.</u> ;.
		フィターセ	3.5	3.5	98	67.7	
				4.0	98	67.5	_
				4.5	94	41.6	<u> </u>
10	•	フィターセ	4.0	3.5	95	31.8	
10				4.0	95	31.5	_
				4.5	93	23.6	
	実施例2	キトサン	3.5	3.5	99	69.7	_
				4.0	98	68.8	_
	!			4.5	95	62.1	
	実施例3	カルシウム	3.5	3.5	96	67.3	_
	j			4.0	94	63.6	-
				4.5	91	25.0	
15	実施例4	フィターセ	3.5	3.5	99	85.6	_
		++++サン		4.0	99	85.6	_
	· -			4.5	97	80.3	
	1	フィターセ	4.0	3.5	96	61.1	
		ナ キトサン		4.0	95	60.9	_
				4.5	95	58.5	
	実施例 5	フィターセ	3.5	3.5	98	86.5	_
	į.			4.0	98	86.4	_
20				4.5	97	70.1	
4 U	,						

(記号の意味) 沈殿物有無

-:なし。 ±:僅かにあり。 +:あり。

++:目立ってあり

比較例1の場合、加熱処理pHを下げるとpH3.5での溶解率が向上する傾向を示したが、pH4.0以上は加熱処理pHに関わらず、等電点沈殿と推測される沈殿が発生した。また、加熱処理pHが3.0、溶液のpHが3.5であっても透過率の低い白濁溶液となり、保存中の沈殿を抑制できなかった。これらの結果から、100℃を越える加熱処理だけで、pH3.5~4.5での優れた溶解性や透明性、及び優れた保存安定性を有する大豆蛋白質を得ることができなかった。

- 10 これに対し、実施例1~3の場合、加熱処理pHに関わらず、pH3.5、4.0、4.5で溶解率90%以上、透過率20%T以上、保存中の沈殿なしであり、目標の品質のものが得られた。ただし、実施例1で加熱処理のpHが4.0の場合で目標品質のものが得られたが、加熱処理pHが低い場合に比べ若干透過率が下がり気味となった。そこで、実施例4のようにキトサンを加熱前に添加することで加熱処理pHを4.0に上げても高い透過率を示す蛋白が得られ、相乗効果が認められた。
- 実施例 6 <分解物:フィターゼ/キトサン> 実施例 1 で調製した固形分 1 0 重量%の酸沈殿 カードスラリーをリン酸で p H 3 . 5 に調整した 後 5 0 ℃になるように加温した。これらの溶液に 固形分あたり 1 %の微生物由来のプロテアーゼ (新日本化学工業社製「スミチームAP」)を加 25 え、1時間加水分解を行った。反応後この加水分 解物(TCA可溶化率 4 5 . 5 %)を p H 3 . 5 に

調整し3つに分け、1番目は40℃に下げ、固形分あたり8 unit相当の実施例1記載のフィターゼを加え、pH3.5で30分間酵素作用を行った。反応後この酵素作用物(フィチン酸含量0.04重量%/固形分、TCA可溶化率は実質的に変化なし)をpH3.5に再調整し連続式直接加熱

化なし)をp H 3. 5 に再調整し連続式直接加熱 殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。2番目 は実施例2記載のキトサンを固形分に対して5.

0%重量添加した。十分撹拌し、pH3.5に再 調整後連続式直接加熱殺菌装置にて120℃1 5秒間加熱した。3番目はフィターゼ処理とキト サン添加(固形分に対して1.0%重量)を併用 し、pH3.5に再調整後連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥 15 し大豆蛋白質粉末を得た。

比較例2 <分解物>

20

25

実施例 6 で調製したプロテアーゼによる加水分解物を p H 3. 5 に再調整し連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥し加水分解物の粉末を得た。

実施例 6 および比較例 2 で得られた粉末を各々蛋白分が 5 重量%になるように分散させ十分撹拌した溶液を調製した。この溶液を p H 3.5、4.0、4.5に希アルカリ溶液で p H を調整し、溶解率・透過率の測定および保存テストを実施した。保存テストは各溶液を 9 5 ℃達温で加

20

熱殺菌し、冷蔵庫中30日間保存し沈殿状況の目視観察により実施した。それらの結果を表2に示した。

比較例2の場合、pH4.0以上は等電点沈殿 5 と推測される沈殿が発生した。また、溶液のpH が3.5であっても透過率の低い白濁溶液となり、 保存中の沈殿を抑制できなかった。これらの結果 から、比較例1同様加水分解物についても10 0℃を越える加熱処理だけで、 単H3.5

10 5で優れた溶解性や透明性、および優れた保存安定性を持たせることができなかった。

これに対し、実施例6の場合、pH4.5は等電点沈殿と推測される沈殿が発生したが、フィターゼ作用あるいはキトサン添加によりpH3.5、4.0で溶解率90%以上、透過率20%T以上、保存中の沈殿なしであり、pH4.0以下で優れた溶解性・透明性、かつ優れた保存安定性を有する分解物が得られた。さらに、実施例4のようにフィターゼ作用とキトサン添加の併用でより高い透過率を示す蛋白が得られ、相乗効果が認められた。

実施例7 <市販 SPI>

市販分離大豆蛋白(不二製油社製「ニューフジプロR」、蛋白質含量 9 0 %) を固形分 8 % になるように水に分散し十分撹拌したのち、リン酸で p 25 H 3 . 5 に調整し 4 0 ℃になるように加温した。この溶液(フィチン酸含量 2 . 2 重量 % / 固形分、

T C A 可溶化率 5 . 0 %)を 2 つに分け、一方は 固形分あたり 8 unit 相当の実施例 1 に記載のフィターゼを加え、 3 0 分間酵素作用を行った。 反応後この酵素作用物(フィチン酸含量 0 . 0 3 重 量%/固形分、TCA可溶化率 5 . 1 %)を連続式直接加熱殺菌装置にて140℃15秒間加熱した。他方は実施例 2 で使用したキトサンを固形分に対して5 . 0 %重量添加した。十分撹拌し、 p H 3 . 5 に再調整後連続式直接加熱殺菌装置にて140℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。

比較例3 <市販 SPI>

実施例7と同じ市販分離大豆蛋白を固形分8% になるように水に分散し十分撹拌したのち、リン 酸でpH3.5に調整し、連続式直接加熱殺菌装置にて140℃15秒間加熱した。これを噴霧乾燥し大豆蛋白質粉末を得た。

実施例7 および比較例3 で得られた粉末を各々蛋白分が5 重量%になるように分散させ十20 分撹拌した溶液を調製した。この溶液をpH3.5、4.0、4.5に希アルカリ溶液でpHを調整し、溶解率・透過率の測定および保存テストを実施した。保存テストは各溶液を95℃達温で加熱殺菌し、冷蔵庫中30日間保存し沈殿状況の目25 視観察により実施した。それらの結果を表2に示した。

比較例3の場合、何れのpHでも溶解率は80%以下にとどまり、沈殿を抑制できなかった。これに対し、実施例7の場合、市販の分離大豆蛋白であっても、フィターゼ作用あるいはキトサン添加によりpH3.5~4.5で溶解率90%以上という溶解性に優れ、透明性もあり、かつ保存中の沈殿がないという保存安定性にも優れたものが得られた。

表 2

テスト No.	前処理	加熱処理 p H	溶液 pH	溶解率 %	透過率 % T	保存テスト 沈殿物有無
比較例2		3.5	3.5	. 70	0.2	+
JUHX DI Z		0.0	4.0	50	<0.1	++
			4.5	48	<0.1	++
実施例6	フィターセ	3.5	3.5	95	60.5	
─	717 6	0.0	4.0	92	56.2	_
			4.5	65	10.1	+
•	キトサン	3.5	3.5	96	61.3	_
	. ,,,,,		4.0	92	57.2	_
	•		4.5	60	11.8	+
•	フィターセ	3.5	3.5	98	85.9	_
	++++		4.0	95	80.2	_
			4.5	68	16.0	
比較例3		3.5	3.5	76	-<0.1	+
2042010			4.0	.60	<0.1	+
			4.5	_ 15		++
実施例7	フィターセ゛	3.5	3.5	98	38.4	_
	, ,, -		4.0	97	37.7	· –
			4.5	. 95	30.1	
	キトサン	3.5	3.5	96	36.7	_
	,,,,		4.0	96	36.0) —
			4.5	94	31.2	<u> </u>

実施例8 〈市販豆乳〉

比較例4 <市販豆乳>

実施例8と同じ市販豆乳をリン酸でpH3.5に調整し、連続式直接加熱殺菌装置にて120℃15秒間加熱した。

実施例 8 および比較例 4 で得られた豆乳を各々 p H 3 . 5 、 4 . 0 、 4 . 5 に希アルカリ溶液で p H を調整し、沈殿率の測定および保存テストを 実施した。保存テストは各溶液を 9 5 ℃達温で加熱殺菌し、冷蔵庫中 3 0 日間保存し沈殿状況の目 25 視観察により実施した。それらの結果を表 3 に示した。なお、沈殿率は固形分が 7 重量%になるよ

うに分散させ十分撹拌した溶液を、必要に応じて pHを調整した後、10,000G×5分間遠心 分離した沈殿の固形分の全固形分に対する割合 として算出した。

5 比較例 4 の場合、 p H 4 以上で著しい凝集沈殿が見られ、 p H 3 . 5 であっても沈殿率が 1 0 %を上回り、安定性の低い状態であった。これに対し、実施例 8 の場合、 p H 4 . 5 は等電点沈殿と推測される沈殿が発生したが、フィターゼ作用あるいはキトサン添加により p H 3 . 5 、4 . 0 で沈殿率 1 0 %以下、保存中の沈殿なしであり、高い安定性を示した。

表 3

1						
15	ノヘド	前処理	加熱処理	溶液	沈殿率	保存テスト
	<u>No.</u>		<u></u> H	pН	%	沈殿物有無
	比較例4		3.5	3.5	18	土
;				4.0	80	. ++
				4.5	82	++
	実施例8	フィターセ	3.5	3.5	7	_
				4.0	7	-
				4.5	78	++
20		キトサン	3.5	3.5	7	
	! !	•		4.0	8	_
	İ			4.5	80	++

表 5

テスト <u>No.</u>	加熱処理 pH	溶液 p H	乳化活性 0D500nm	ゲル破断荷重 gf/
比較例1	3.0	3.5	0.24	155
		4.0	0.03	54
		4.5	0.02	ゲル化せず
実施例1	3.5	3.5	0.67	468
		4.0	0.60	440
		4.5	0.50	403
実施例 2	3.5	3.5	0.70	502
		4.0	0.69	455
		4.5	0.65	438

15

20

実施例10 <飲料の応用例>

実施例1で得られた粉末(加熱pH3.5)8.0部、 果糖ブドウ糖液(日本コーンスターチ社製)8.0部、 5倍濃縮リンゴ果汁(フードマテリアル社製)2.0部、 リンゴ香料(高砂香料社製)0.2部、水81.8部の 配合で十分に撹拌混合し、クエン酸ナトリウムでpHを 3.8に調整後、95℃達温加熱殺菌し、酸性大豆蛋白 質飲料を試作した。得られた飲料は、透明性が高く保存 安定性も高いもので、また安定剤・乳化剤フリーにより 粘度が低く飲みやすいものであった。

実施例11 <ゼリー飲料の応用例> 実施例7で得られた粉末(フィターゼ処理とキトサン添加併用)5.0部、果糖ブドウ糖液(日本コーンスターチ社製)8.0部、5倍濃縮パイナップル果汁(フードマテリアル社製)2.5部、寒天(伊那寒天社製)0.3部、パイナップル香 料(高砂香料社製) 0.2 部、水84.0 部の配合で、寒天以外を十分に撹拌混合した達温がからに撹拌混合した。 95℃ 連温を行い、がらいた。 得られたゼリー飲料は、好ました。 得られたゼリー飲料は、好ました。 得られたゼリー飲料は、好ました。 ではいる はまじなかった。 などの変化は生じなかった。

10

産業上の利用可能性

本発明の方法により得られる大豆蛋白質は、酸性域での溶解性が向上しており、従来では沈殿凝集を起こすため用いることが出来なかった酸性域での食品の蛋白素材として脂肪分を除去した物を使用することにより、溶解性のみでなく、溶液の透明性の高能となる。酸性下でのゲル化や乳化性を有する機能性食品素材として好適に用いることが出来、酸性食品の範疇がよりて好適に用いることが出来、酸性食品の範疇がある。 食生活における蛋白質の摂取のバラエティーも広げることが可能となる。

1.5

請求の範囲

- 1. 大豆蛋白質を含む溶液において、(A) 該溶液中の原料蛋白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化する処理、(B) 該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の(A)、(B) いずれか若しくは両方の処理を行った後、該蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度で該蛋白質溶液を加熱処理することを特徴とする大豆蛋白質素材の製造方法。
- 10 2. ポリカチカチオン物質の添加の処理を、キトサンの添加により行う、請求項1に記載の大豆蛋白質の製造方法。
 - 3. ポリアニオン物質の除去若しくは不活性化処理が、 フィチン酸の除去若しくは不活性化により行う、請求 項1に記載の大豆蛋白質の製造方法。
 - 4. フィチン酸の除去若しくは不活性化する処理がフィターゼを作用させる処理若しくは2価以上の金属イオンを添加することの、いずれか若しくは両方を行う、請求項3に記載の大豆蛋白質の製造方法。
- 20 5. 蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度での加熱処理がスチームインジェクション処理による行われる請求項1に記載の大豆蛋白質素材の製造方法。
- 6. 大豆蛋白質を含む溶液において、(A) 該溶液中の 原料蛋白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活 性化する処理、(B) 該溶液中にポリカチオン物質を

添加する処理、の(A)、(B) いずれか若しくは両方の処理を行った後、該蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度で該蛋白質溶液を加熱処理することにより得られる大豆蛋白質素材。

- 5 7. p H 4 . 5 以下での溶解率が 9 0 %以上で、かつ 6 0 0 n m での透過率 (蛋白 5 重量 % 溶液)が 2 0 % T 以上であり、かつ 0 . 2 2 M / T C A 可溶化率が 2 0 %以下である、グロブリンを主成分とする請求項 6 に記載の大豆蛋白質素材。
- 10 8. 大豆蛋白質を含む溶液において、(A)該溶液中の原料蛋白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化する処理、(B)該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の(A)、(B)いずれか若しくは両方の処理並びにプロテアーゼによる蛋白の加水分解処理を行った後、該蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度で該蛋白質溶液を加熱処理することを特徴とする、大豆蛋白質加水分解物の製造方法。
- 9. 大豆蛋白質を含む溶液において、(A) 該溶液中の原料蛋白質由来のポリアニオン物質を除去するか不活性化する処理、(B) 該溶液中にポリカチオン物質を添加する処理、の(A)、(B) いずれか若しくは両方の処理並びにプロテアーゼによる蛋白の加水分解処理を行った後、該蛋白質の等電点のpHより酸性域で、100℃を越える温度で該蛋白質溶液を加熱処理する方法により得られる大豆蛋白質加水分解物。

. 2

15

- 10. pH4以下での溶解率が90%以上で、かつ600nmでの透過率(蛋白5重量%溶液)が20%T以上であり、かつ0. 22M/TCA可溶化率が20%以上80%以下である、請求項9に記載の大豆蛋白質加水分解物。
 - 11. 請求項1又は8に記載の処理により得られた大豆蛋白質を含む溶液を、pH4.5以下で乾燥することを特長とする大豆蛋白質素材またはその加水分解物の粉末の製造方法。
- 10 12. 請求項 6 又は請求項 9 に記載の大豆蛋白質素材 又はその加水分解物を含むことを特徴とする、酸性蛋 白飲料。
 - 13. 請求項6又は請求項9に記載の大豆蛋白質又はその加水分解物を含むことを特徴とする、酸性ゼリー状食品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/01678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER						
Int.	Int.Cl ⁷ A23J3/16, A23J3/34, A23L1/052, A23L2/66					
According	to International Patent Classification (IPC) or to both r	national classification and IPC				
	OS SEARCHED					
Minimum	documentation searched (classification system followed Cl ⁷ A23J3/16, A23J3/34	by classification symbols)				
	12303/10/ 112303/34					
		•				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the	ne extent that such documents are included	in the fields searched			
Electronic						
Electronic	data base consulted during the international search (nar	ne of data base and, where practicable, sea	arch terms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
Y	WO 00/62623 A1 (Fuji Oil Co.	., Ltd.),	1-7,11-13			
	26 October, 2000 (26.10.00), & JP 2000-300185 A					
	4 01 2000-300183 A	•				
Y	JP 6-86640 A (The Nisshin O	il Mills, Ltd.),	1-7,11-13			
	29 March, 1994 (29.03.94), (Family: none)					
	-					
Y	JP 2000-83595 A (Fuji Oil Co 28 March, 2000 (28.03.00),	o., Ltd.),	1-7,11-13			
	(Family: none)					
Y	TD 2-265440 7 (75-44 047 047					
1	JP 2-265440 A (Fuji Oil Co., 30 October, 1990 (30.10.90),	Ltd.),	1,2			
	(Family: none)					
X Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
* Special	categories of cited documents:	"T" later document published after the inte	mational filing date or			
conside	ent defining the general state of the art which is not ared to be of particular relevance	priority date and not in conflict with the understand the principle or theory und	e application but cited to			
"E" carlier date	document but published on or after the international filing	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered.	claimed invention cannot be			
"L" docume	L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is step when the document is taken alone					
special	special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is					
means combination being obvious to a person skilled in the art						
than the priority date claimed						
Date of the a	Date of the actual completion of the international search 15 May, 2002 (15.05.02) Date of mailing of the international search report 04 June, 2002 (04.06.02)					
2. (a. (a. (a. (a. (a. (a. (a. (a. (a. (a						
Name and mailing address of the ISA/ Authorized officer						
Japanese Patent Office						
Facsimile No	o.	Telephone No.				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/01678

tegory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	JP 4-311354 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 04 November, 1992 (04.11.92), (Family: none)	8-13
	•	
		;
		·
	·	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の風する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl' A 2 3 J 3 / 1 6, A 2 3 J 3 / 3 4, A 2 3 L 1 / 0 5 2, A 2 3 L 2 / 6 6							
調査を行った	B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl' A23J3/16, A23J3/34						
最小限資料以	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの						
国際調査で使力	用した電子データベース(データベースの名称、	、調査に使用した用語)					
	ると認められる文献						
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号				
Y .	WO 00/62623 A1 (不二製油株式会社) & JP 2000-300185 A		1-7, 11-13				
Y	JP 6-86640 A (日清製油株式会社)]	1994.03.29 ファミリーなし	1-7, 11-13				
Y ·	JP 2000-83595 A (不二製油株式会社	E) 2000.03.28ファミリーなし	1-7, 11-13				
Y	JP 2-265440 A(不二製油株式会社)	1990.10.30 ファミリーなし	1, 2				
Y	JP 4-311354 A (不二製油株式会社)	1992.11.04 ファミリーなし	8 —13				
□ C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。				
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表された文献であった。							
国際調査を完了した日 15.05.02 国際調査報告の発送日 04.06.02							
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区飯が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3448							